

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

<p>88-199757/29 D18 E31 M11 STOP-28.11.86 STOPPANI L SPA *FR 2607-489-A 28.11.86-IT-022503 (03.06.88) C01f-37/08 C14c-03 Recovering chromic anhydride from spent chromium plating solns. - by adding alkali, sepg. the ppt. and adding sulphurous anhydride C88-089136</p> <p><u>Chromic anhydride from spent and polluted Cr plating solns.</u> is recovered by: (1) adding <u>alkali</u> to the soln. to adjust the pH at 3-7 and allowing reaction to take place for at least 30 mins. to obtain <u>pptn.</u> of the metal pollutants and <u>Cr chromate</u>; (2) sepg. the ppt. by filtration from the soln. contg. <u>hexavalent Cr</u>; and (3) subjecting the soln. to the action of sulphurous anhydride to obtain a soln. (I) of Cr basic sulphate and Na_2SO_4.</p> <p><u>USE</u> (I) is used as tanning bath for hides (claimed) and as starting material for the prodn. of hexavalent Cr salts (claimed).</p> <p><u>PREFERRED CONDITIONS</u> The alkali used is commercial NaOH.</p>	<p>D(4-B5, 7-B) E(35-P) M(11-B6) I</p> <p><u>EXAMPLE</u> A spent liquid (10 kg) obtd. from a Cr plating operation and contg. 12.2% Cr_2O_3 and various metals (e.g. Fe, Cu, Ni, and Al) was added with a 45% NaOH soln. to bring its pH from 0.7 to 5. The temp. was then raised to 70°C and the whole was allowed to stand for 1 hr. at 70°C to obtain a ppte. which was filtered to obtain a solid weighing 1 kg after drying at 110°C and a liquid of s.g. 1.25 kg/l, contg. 22 wt.% CrO_3. The CrO_3, recovered from the filtered liquid, corresponds to 75% of the CrO_3 contained in the spent liquid. The liquid could be used for the prodn. of the dichromate and the monochromate. (20pp950AMDwgNo.0/2).</p> <p>FR2607489-A</p>
--	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publi cati n :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 607 489

②1 N° d'enregistrem nt natl nal :

87 14619

⑤1 Int Cl* : C 01 F 37/08; C 14 C 3/08

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 22 octobre 1987

③0 Priorité : IT, 28 novembre 1986; n° 22503 A/86

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : LUIGI STOPPANI S.P.A.
— IT.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 22 du 3 juin 1988.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦2 Inventeur(s) : Giovanni Ghelli, Giuseppe Bruzzone,
Alessandro Barbon.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Bureau D.A. Casalonga-Josse

⑤4 Procédé pour la récupération d'anhydride chromique à partir de solutions aqueuses épuisées de bains de chromage avec valorisation du chrome récupéré et application à des bains de tannage.

⑤7 On récupère l'anhydride chromique contenu sous forme soluble (acide chromique) dans les liquides épuisés et pollués par le chromage, en alcalinisant le liquide épuisé par le chromage jusqu'à avoir un pH compris dans l'intervalle allant de 3 à 7 et à 70 °C avec solution commerciale de soude, à titre 45 %, en maintenant la masse en réaction à cette température pendant une heure, en séparant ensuite par filtration le précipité obtenu d'une solution, au poids spécifique 1,25 kg/l, contenant CrO₃ (22 % en poids); on réduit ensuite, avec de l'anhydride sulfureux, le chrome hexavalent en solution en obtenant une solution contenant du sulfate basique de chrome et du sulfate sodique, qui peut être utilisée comme bain de tannage; on évite ainsi la pollution et on valorise le chrome de rebut. La solution contenant CrO₃ peut aussi être insérée dans un cycle de fabrication de sels de chrome hexavalents.

FR 2 607 489 - A1

D

FR 2607489
JUN 1988

2607489

La présente invention a pour objet un procédé pour la récupération de l'anhydride chromique contenu, sous forme soluble (acide chromique), dans les bains de chromage épuisés et pollués par la présence de différents ions métalliques, en particulier de fer,

5. cuivre, zinc, aluminium, nickel, ainsi que par l'apparition du chrome trivalent, qui se forme durant le chromage.

Par solution épuisée on entend un bain de chromage qui n'est plus utilisable à cet effet car il est pollué par des ions métalliques (surtout fer, cuivre, zinc, aluminium, nickel) et par l'apparition

10. de chrome trivalent. Un exemple typique de bain de chromage dit épuisé a la composition suivante:

	CrO_3 (total)	= 35% (poids/poids)
	CrO_3 (hexavalent)	= 30% (poids/poids)
	CrO_3 (trivalent)	= 5% (poids/poids)
15.	Fe	= 30 parties pour 1000 parties de CrO_3 total
	Cu	= 30 parties pour 1000 parties de CrO_3 total
	Zn	= 5 parties pour 1000 parties de CrO_3 total
	Al	= 1 partie pour 1000 parties de CrO_3 total
	Ni	= 0,1 parties pour 1000 parties de CrO_3 total
20.	V	= 0,05 parties pour 1000 parties de CrO_3 total.

En outre, selon les différentes techniques de chromage dont ils proviennent, on peut aussi trouver: Ca, Mg, Si, Na, SO_4^{-2} , Cl^- .

Il est aussi possible qu'il y ait des substances organiques à

caractère quinonique dont l'action de dérangement peut être aisément bloquée par l'addition d'acide mercaptoacétique au sulfate de chrome obtenu (comme le décrit le brevet italien n° 21807 A/82).

On connaît en outre la technique de précipitation, à valeurs de pH contrôlées, d'hydrates de métaux à partir de solutions aqueuses qui les contiennent et leur séparation sur la base des facteurs de séparation relatifs. [Chemical Economy and Engineering Review, May 1975, vol. 7, N° 5 (N° 84) et bibliographie citée].

On connaît aussi la technique d'extraction de l'anhydride chromique de solutions aqueuses, qui la contiennent en même temps que des ions métalliques polluants, à l'aide de résines à échange ionique sous forme solide ou liquide et avec des solvants appropriés (demande de brevet français n. 2.179.649). En outre, on connaît (U.S. n° 4.045.340) la technique consistant à précipiter le sel interne du chrome hexavalent et trivalent, dit chromate de chrome, dans le cycle de récupération du bisulfate sodique d'une installation de fabrication de l'anhydride chromique.

On a maintenant découvert, de façon surprenante, qu'il est possible de précipiter simultanément, à des valeurs du pH déterminées, les ions métalliques (qui polluent un bain de chromage épuisé), et le chromate de chrome qui est, comme on l'a dit, un sel interne de chrome hexavalent et de chrome trivalent, présents dans le bain.

Et précisément, on a maintenant découvert en particulier que les liquides, séparés par filtration du précipité de chromate de chrome, sont aptes à être introduits dans un cycle de fabrication

- de sels de chrome hexavalent de même que à être transformés par réduction avec anhydride sulfureux, du chrome hexavalent au chrome trivalent, en un sulfate basique de chrome, pouvant être utilisé dans l'opération de tannage des peaux, comme on le décrira ci-après
5. avec plus de précision sur la base d'exemples d'illustration.

- Par cette transformation, des matériaux qui, immergés dans le milieu environnant, créeraient de graves problèmes écologiques, tant que toxiques et nocifs, sont récupérés sous forme de produits ayant une grande valeur économique et commerciale, avec une
10. incidence sur la préservation de l'ambiance fort réduite.

En effet, on réduit à près de 10% les problèmes d'écoulement et le procédé qui est ici revendiqué s'avère aussi dans son ensemble plus économique.

- Au cours des études qui portèrent à cette découverte, on
15. transformait tout d'abord directement le sulfate basique de chrome d'un liquide résiduel de bains de chromage, pollué de Fe, Cu, Ni, Al, Zn, V et de chrome trivalent, en réduisant l'anhydride chromique avec du bisulfite sodique.

- Cependant on remarquait que le liquide résultant, utilisé comme
20. bain de tannage, donnait des résultats tout à fait insatisfaisants pour cette opération; on en déduisit la nécessité d'une opération d'épuration préalable du bain de chromage épuisé, pollué.

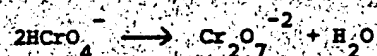
C'est dans ce but qu'un bain de chromage pollué, typique, comme il a été décrit plus haut, fut titré à température ambiante avec une solution de NaOH et on en établit la courbe relative (pHvs - cc de

NaOH N/10 employée) (voir fig. 1) par rapport au même titrage (et courbe relative) effectué avec une solution obtenue synthétiquement, seulement avec de l'anhydride chromique dissoute dans de l'eau, à la même concentration.

5. On observa une anomalie dans la courbe de titrage entre les valeurs (respectivement expérimentale et théorique) du pH comprises entre 2 et 5,5. Et précisément, dans le bain de chromage à pH 2 commençait la précipitation d'un solide et la valeur du pH augmentait ensuite plus rapidement (jusqu'à une valeur de 5,5), contrairement à ce qui se passait pour la solution synthétique.

Du pH 5,5 à 10 (qui correspond à l'achèvement de la transformation du bichromate en monochromate) le comportement était le même dans les deux cas.

15. Tout cela est schématisé dans le graphique ci-joint (Fig. 1), où on relève que le long de la ligne A a lieu dans les deux cas la réaction:



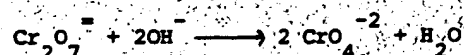
tandis que le long de B (solution synthétique) se poursuit la réaction précédente et le long de B₁ (bain de chromage) se somment

20. les réactions de précipitation des hydrates et, de façon prépondérante, la réaction:



qui détermine essentiellement l'anomalie présentée par la courbe B

25. par rapport à B. Pour un pH supérieur à 5,5 et le long de la ligne C, a lieu, dans les deux cas, la réaction suivante:



jusqu'au achèvement (à pH 10) de la transformation en monochromate.

- On a ainsi découvert qu'en alcalinisant le liquide résiduel de bains de chromage, pollué par Fe, Cu, Ni, Al, Zn, V, et Cr^{III} , avec de la soude, mise en quantité telle qu'elle porte la valeur de pH dans l'intervalle compris entre 3 et 7, tous les polluants métalliques présents précipitent; en filtrant ensuite et en soumettant le filtrat (contenant Cr^{VI}) à l'action de SO_2 , on obtient de façon surprenante un liquide, contenant du sulfate basique de chrome et du sulfate de sodium, qui s'est montré tel qu'il peut être utilisé, sans aucune autre modification, dans les bains de tannage et qui donne d'excellents résultats.

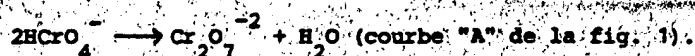
- L'opération décrite ci-dessus fut répétée à plusieurs reprises, en filtrant les liquides, portés respectivement à des valeurs de pH comprises entre 3 et 7, et on obtint toujours des sulfates de chrome apt au tannage des peaux, bien que présentant des valeurs de basicité (rapport entre SO_3 lié au chrome et le chrome lui-même) différentes selon la valeur du pH choisi pour la précipitation.

- On a aussi examiné l'allure des facteurs de séparation de fer, cuivre et chrome trivalent du chrome hexavalent, à différentes valeurs du pH, et les résultats sont reportés sur la Fig. 2 (où les données sont complètes jusqu'à la valeur de pH 5 pour tous les éléments).

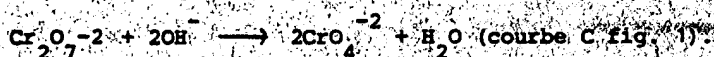
- Sur cette même figure, on peut nettement observer que, dans l'intervalle du pH entre 3 et 7, intervalle qui a une importance tout à fait particulière, comme on le verra en suite pour des raisons discutées plus loin, les facteurs de séparation sont tels

que leurs valeurs n'interfèrent pas, ensuite, dans les opérations de tannage des peaux, ainsi qu'il ressort évidemment par les exemples.

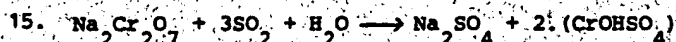
- Pour une valeur de pH 3 les liquides filtrés contiennent une solution de bichromate de sodium selon le développement complet de la réaction:



- Pour une valeur de pH 7, les liquides filtrés contiennent le chrome hexavalent dans une mesure de 50% sous forme de bichromate et de 50% sous forme de monochromate selon le développement partiel de la réaction:

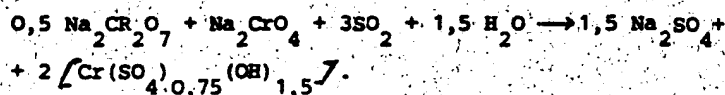


Par réduction du chrome hexavalent avec SO_2 dans les liquides filtrés, à pH 3 on obtient:



qui est ledit sulfate basique de chrome à 33,33% de basicité Schorlemmer, qui trouve une application dans certains types de tannage des peaux.

- Par réduction du chrome hexavalent avec SO_2 dans les liquides filtrés à pH 7 on obtient:



Ce dernier est ledit sulfate basique de chrome à 50,00% de basicité Schorlemmer, qui trouve une application dans certains

autres types particuliers de tannage des peaux.

En opérant de la façon décrite ci-dessus à pH intermédiaires (par exemple 5 - 6), on obtient des sulfates basiques de chrome intermédiaires.

5. Aussi le but de la présente invention est-il d'obtenir, à partir de matériaux résiduels provenant d'opérations de chromage, qui, conformément à la législation actuelle qui s'y rapporte, sont classifiés comme étant toxiques et nocifs, des produits ayant une valeur économique, comme les bichromates, les chromates, les
10. sulfates de chrome et leurs dérivés.

- Autrement dit, le procédé selon la présente invention en pratique résout d'une part le problème écologique de préserver l'environnement de certaines substances toxiques et de l'autre il a l'avantage de valoriser en même temps un produit qui est actuellement
15. considéré comme un déchet dangereux.

EXEMPLE 1 - Travail des liquides de chromage épuisés selon un procédé connu (réduction du chrome sans épuration préalable)

- Un liquide épuisé (10 kg), provenant d'opérations de chromage de surfaces, ayant la composition indiquée dans la description, fût
20. additionné, sans aucune opération préalable, d'une solution à 36% de bisulfite sodique jusqu'à disparition du chrome hexavalent. Le liquide résultant, qui présentait un aspect physique semblable à celui qui sera indiqué dans l'exemple 2, avait les caractéristiques suivantes:

25. Contenu en Cr_2O_3 = 12,2% (16,0% exprimé en CrO_3)

- 8 -

Basicité Schorlemmer	= 34
Contenu en Fe	= 480 mg pour 100 g de liquide
Contenu en Cu	= 480 mg pour 100 g de liquide
Contenu en Ni	= 1,6 mg pour 100 g de liquide
5. Contenu en Al	= 16 mg pour 100 g de liquide
Contenu en Zn	= 80 mg pour 100 g de liquide
Contenu en V	= 0,8 mg pour 100 g de liquide

Ce matériel fût utilisé pour un essai de tannage des peaux, comme cela sera décrit plus loin à l'exemple 6.

10. EXEMPLE 2 - Travail selon l'invention des liquides épuisés.

Un liquide épuisé (10 kg), provenant d'opérations de chromage de surfaces ayant la composition indiquée dans la description, fût réglé à pH 5, à partir d'un pH initial de 0,7, par une solution de soude commerciale, à titre en NaOH de 45% (2,5 kg).

15. Après l'addition de la soude, la température était montée à 70°C. La masse résultante fût maintenue à 70°C pendant une heure afin de permettre la mise en ordre du solide précipité, et on le filtra par la suite en obtenant:
- un solide, après dont le poids après séchage à 110°C, était 1 kg, et
20. - un liquide au poids spécifique de 1,25 kg/l, ayant une concentration de CrO_3 équivalent à 22% en poids.

Le CrO_3 , récupéré du liquide filtré, correspondait à 75% du CrO_3 contenu dans le liquide épuisé.

Ce liquide, après épuration et filtrage, peut être utilisé pour la

fabrication du bichromate et du monochromate. Dans le cas spécifique de cet exemple il fût soumis à l'action réductrice de SO_2 ,

que l'on fit barboter dans le liquide lui-même jusqu'à la disparition du chrome hexavalent, et on obtint une solution de

5. sulfate basique de chrome et de sodium ayant les caractéristiques suivantes:

Contenu en Cr_2O_3	= 13,3% (17,5%, exprimé en Cr_2O_3)
Basicité Schorlemmer	= 35%
Contenu en Fe	= 1,6 mg pour 100 g de liquide.
10. Contenu en Cu	= 1,5 mg pour 100 g de liquide.
Contenu en Ni	= 0,7 mg pour 100 g de liquide.
Contenu en Al	= 0,5 mg pour 100 g de liquide.
Contenu en Zn et V	= 0,1/0,2 mg pour 100 g de liquide.

On a fait avec ce matériel un essai de tannage des peaux, comme

15. décrit dans l'exemple 5.

EXEMPLE 3. - Travail des liquides de chromage épuisés selon une variante de l'invention

10 kg d'un bain de chromage épuisé, ayant la composition indiquée dans la description, furent portés à une valeur de pH 7 (à partir

20. de la valeur initiale 0,7) par une solution de soude commerciale, à titre de NaOH du 45%; la demande de soude était de 4 kg. Après l'addition de soude la température était montée à 60°C. On maintint la masse résultante en agitation lente pendant une heure à cette température, de façon à permettre le dépôt du solide précipité; on

25. filtra et on obtint:

- 10 -

- un solide qui (après séchage à 110°C jusqu'à poids constant) pesait 0,9 kg et
- un liquide ayant un poids spécifique de 1,4 kg/l et une concentration de CrO_3 équivalant au 21% en poids.

5. Le CrO_3 , séparé par filtrage du liquide (par rapport à celui qui était contenu dans le liquide épuisé) correspondait à 78%.

Ce liquide aurait pu être destiné à la fabrication de bichromate et/ou d'un monochromate, mais pour mieux mettre en évidence la comparaison, il fût soumis, comme on a décrit à l'exemple 1, à

10. l'action de SO_2 jusqu'à la disparition du chrome hexavalent; on obtint ainsi une solution de sulfate de chrome et de sulfate de sodium présentant les caractéristiques suivantes:

contenu en Cr_2O_3 = 12,2% (16,0% exprimé en CrO_3)
 basicité Schorlemmer = 50,5%

15. contenu en Fe = 1,0 mg pour 100 g de liquide
 contenu en Cu = 0,6 mg pour 100 g de liquide
 contenu en Ni = 0,3 mg pour 100 g de liquide
 contenu en Al = 0,2 mg pour 100 g de liquide
 contenu en Zn et V = 0,1/0,2 mg pour 100 g de liquide.

20. Le matériel ainsi obtenu fût utilisé pour effectuer un essai de tannage des peaux selon la description de l'exemple 7.

EXEMPLE 4 - Travail des liquides épuisés selon une autre variante de l'invention

On utilisa un bain de cromage épuisé ayant la composition suivante:

CrO_3 (totale)	= 18,5% (poids/poids)
CrO_3 (Cr hexavalent)	= 17,5% (poids/poids)
CrO_3 (Cr trivalent)	= 1,0% (poids/poids)
Fe	= 50 parties pour 1000 parties de CrO_3 total
5. Cu	= 30 parties pour 1000 parties de CrO_3 total
Zn	= 5 parties pour 1000 parties de CrO_3 total
Al	= 1 partie pour 1000 parties de CrO_3 total
Ni	= 0,1 parties pour 1000 parties de CrO_3 total
V	= traces

10. et on procédait aux opérations suivantes:

100 kg d'un bain, ayant un pH initial de 0,5, furent portés à un pH s'élevant à 4,0 avec une solution de soude à titre 45% en NaOH (15 kg). Après une heure d'agitation à 60°C on filtra et on obtint:

15. - 15 kg de solide humide (perte à 110°C=50%)=7,5 kg de sec
 - 100 kg de liquide ayant la composition suivante:

CrO_3 hexavalent	= 15% (poids/poids)
CrO_3 trivalent	(absent)
Fe	= 2 mg pour 100 g de liquide
20. Cu	= 2 mg pour 100 g de liquide
Zn	= 0,2 mg pour 100 g de liquide
Al	= 1 mg pour 100 g de liquide
Ni	= 1 mg pour 100 g de liquide
V	= traces

25. Ce liquide fût concentré en faisant évaporer l'eau jusqu'à une valeur de la concentration du CrO_3 de 50% (poids/poids) et il fût utilisé pour obtenir aussi bien directement, par cristallisation du bichromate sodique ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) soit par addition d'alcali (hydrate sodique) et cristallisation

successive, le monochromate sodique $(\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$.

Les opérations de tannage, qui seront décrites plus particulièrement dans les exemples suivants, sont effectuées en utilisant:

A) comme appareillage en laboratoire:

5. un tonneau de 70 cm de diamètre à une vitesse de rotation de 10 tours/minute.

B) comme appareillage en tannerie:

un tonneau de 2500 cm de diamètre à une vitesse de rotation de 8 tours/minute.

10. C) comme matériau à traiter:

des peaux dépilées picklées à pH 2,8, de veau léger, chevreau, et peaux bovines grossières, équivalent à un poids dépilé de 30 kg pour chaque essai dans le petit tonneau de laboratoire et de 1500 kg pour essai dans le tonneau demi-industriel.

15. Dans tous les exemples qui suivent, tous les pourcentages se rapportent aux peaux dépilées.

EXEMPLE 5 - Tannage avec basicité 35 Sch - titre $\frac{13,3}{2} \text{Cr}_2\text{O}_3$
- exécuté selon la présente invention.

Après un essai, dont le résultat a été positif, exécuté dans

20. un petit tonneau de laboratoire, on a répété le tannage dans un tonneau semi-industriel.

On chargea dans un tonneau 1500 kg de peaux bovines (chacune avec un poids de 40 à 45 kg) à 100% d'eau et 15% de NaCl et, après 10 minutes de rotation, on ajouta 0,5% de H_2SO_4 concentré.

On fit ensuite tourner le tonneau pendant 30 minutes et le pH du liquide, au contrôle suivant, était de 3,6.

5. On ajouta encore 0,25% de H_2SO_4 concentré, et après 20 minutes de rotation, on préleva un échantillon du liquide dont le pH était 2,7 tandis que la section de la peau avait un pH allant de 2,7 dans la partie extérieure à 3 dans la zone centrale.

10. On déchargea le liquide du tonneau et on y ajouta 90% d'eau et 9% de solution de sulfate basique de chrome, contenant 13,3% de Cr_2O_3 , ayant une basicité de 35 Schorlemmer (le procédé utilisé pour obtenir cette solution a été décrit dans l'exemple 1).

Après 10 minutes de rotation, on ajouta 0,5% de SOLVOTAN X et on fit tourner le tonneau pendant 1 heure.

15. Ensuite, on ajouta 0,5% de formiate sodique et 0,4% de FLUIDICAT X-100. Après 3 heures de rotation, on contrôla la réaction de la peau que résulta entièrement traversée par le chrome. La température du bain était de 38° - 40°C.

20. On alcalinisa alors en ajoutant, en 3 temps, $NHCO_3$ et plus précisément chaque fois 0,3%, et en faisant tourner le tonneau pendant 20 minutes entre la première et la seconde addition. Quand tout le bicarbonate fût introduit dans le tonneau, on maintint ce dernier en rotation et l'on vérifia après une heure le pH du liquide qui correspondait alors à 4,2.

Les peaux furent ensuite traitées avec du anti-mousse (par

- exemple 0,5% de KATHON L.P.) dans le but de les conserver pendant longtemps, en "wet blue" et, après une heure de rotation du tonneau, les peaux furent déchargées et on les laissa 48 heures empilées avant de procéder aux opérations de pressage,
5. de éclatement et de rasage. Les peaux, traitées selon la précédente description, présentaient une couleur de tannage uniforme et une température de gélatinisation (TG) régulière. Après le stockage des peaux, les croûtes aussi bien que la fleur furent réexaminées et aucune anomalie ne fut relevée; elles
10. avaient encore une teinte parfaitement plate et elles avaient de bonnes caractéristiques de souplesse et de corps.

EXEMPLE 6 - Tannage avec basicité de 34 Sch - titre 12,2%

- Les mises au piclage de 3 veaux français 8/12 kg (poids depilé 30 kg) furent mises dans un récipient de tannage de laboratoire
15. (petit tonneau) et furent traitées avec 80% d'eau à 20°C, 2,6% de Cr_2O_3 , provenant d'une solution de sulfate basique de chrome, ayant les caractéristiques suivantes:

basicité	34% Schorlemmer
titre	12,2% Cr_2O_3
20. contenu en Fe	= 480 mg pour 100 g de liquide
contenu en Cu	= 480 mg pour 100 g de liquide
contenu en Ni	= 1,6 mg pour 100 g de liquide
contenu en Al	= 16 mg pour 100 g de liquide
contenu en Zn	= 80 mg pour 100 g de liquide
25. contenu en V	= 0,8 mg pour 100 g de liquide

Après deux heures de rotation, on observa un passage complet du chrome sur toute la section de la peau.

On ajouta donc au bain 3% d'une solution 10% de carbonate de sodium.

- On prolongea la rotation pendant 30 minutes; ensuite on ajouta encore 3% de solution 10% de carbonate sodique en prolongeant la rotation pendant 30 minutes. Après quoi, on ajouta encore 4% de solution 10% de carbonate sodique, en prolongeant la rotation pendant 6 heures. Le pH résultant dans la solution après les 6 heures était 3,8. Les peaux, enlevées du tonneau, furent empilées pendant 48 heures et elles furent ensuite contrôlées quant à leur aspect avant de les passer aux opérations suivantes. Il fût tout de suite évident que leur teinte n'était pas normale (vert foncé, tendant au marron, avec des taches distribuées sur toute la surface).

- On en attribua la cause aux impuretés du liquide surtout à la présence du fer et du cuivre qui, on sait que nuisent aux opérations de tannage.

EXEMPLE 7 Tannage selon l'invention avec basicité 50 Schorlemmer et 12,2% de Cr_2O_3 .

- Dans un tonneau demi-industriel furent chargés 1500 kg de peaux bovines (poids dépilé 11 kg), après décalcination, macération et dépilage, avec 1,80% de la solution du bain de décapage de façon à établir un pH 3,5.

- On y ajouta 7% de solution à 12,2% de Cr_2O_3 et une basicité de 50 degrés Schorlemmer, provenant de la solution des bains de chromage épuisés et épurés selon la technique qui est objet

- de la présente invention. On maintint le tonneau en rotation pendant 30 minutes; on ajouta 0,1% de SUPFIMEX 263, on reprit la rotation encore pendant 30 minutes. On ajouta ensuite 0,05% de NERCOLLAN F24 et on poursuivit la rotation pendant 2 heures.
5. On ajouta encore 4% de solution à 12,2% de Cr_2O_3 et basicité 50° Schorlemmer (provenant de la récupération des bains de chromage) et, après le contrôle du pH du bain, qui était 3,8, on déchargea les peaux que l'on laissa empilées pendant 48 heures.
10. Les données techniques relevées confirmèrent un résultat de tannage positif, une bonne couleur, une vitesse de pénétration régulière, sans tâches, après 10 jours d'arrimage humide; fleur aux caractéristiques régulières. Les peaux furent ensuite pressées et rasées à 1,2 mm. C'est alors que l'on procéda à la neutralisation,
15. à la teinture et au graissage.

NEUTRALISATION:

H_2O 150%

bicarbonate de sodium 1%

formiate de sodium 1%

20. On fit tourner le tonneau pendant 30 minutes. Le pH du liquide était 5,2.

TEINTURE:

H_2O 150%

dispersant 2%

- | | |
|-------------------|---------------------|
| 25. couleur 0,5% | rotation 30 minutes |
| graissage 6% | rotation 40 minutes |
| acide formique 1% | ROTATION 20 minutes |

Les peaux qui furent ensuite pressées, furent séchées et palissonnées. On releva une bonne uniformité de couleur, un même degré de plénitude et de souplesse pour toutes les peaux, et une bonne résistance aux soufflages.

RE V E N D I C A T I O N S

1. Procédé pour la récupération d'anhydride chromique à partir de solutions de chromage épuisées et polluées, caractérisé par le fait que l'on additionne la solution épuisée d'alcali, en réglant le pH dans l'intervalle compris entre 3 et 5, 7, et on maintient en réaction la masse pendant au moins 30 minutes de façon à obtenir la précipitation des polluants métalliques et du chromate de chrome; on sépare par filtrage le précipité obtenu de la solution contenant le chrome hexavalent, et on soumet la solution à l'action de l'anhydride sulfureux, 10. en obtenant une solution de sulfate basique de chrome et de sulfate sodique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que, comme alcali, on emploie de la soude commerciale.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé 15. par le fait que la solution obtenue est ensuite utilisée en tant que matière de départ pour la fabrication de sels de chrome hexavalents.

4. Procédé selon n'importe laquelle des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la solution finale 20. de sulfate basique de chrome et de sulfate sodique est utilisée en tant que bain de tannage pour les peaux.

FIG 1

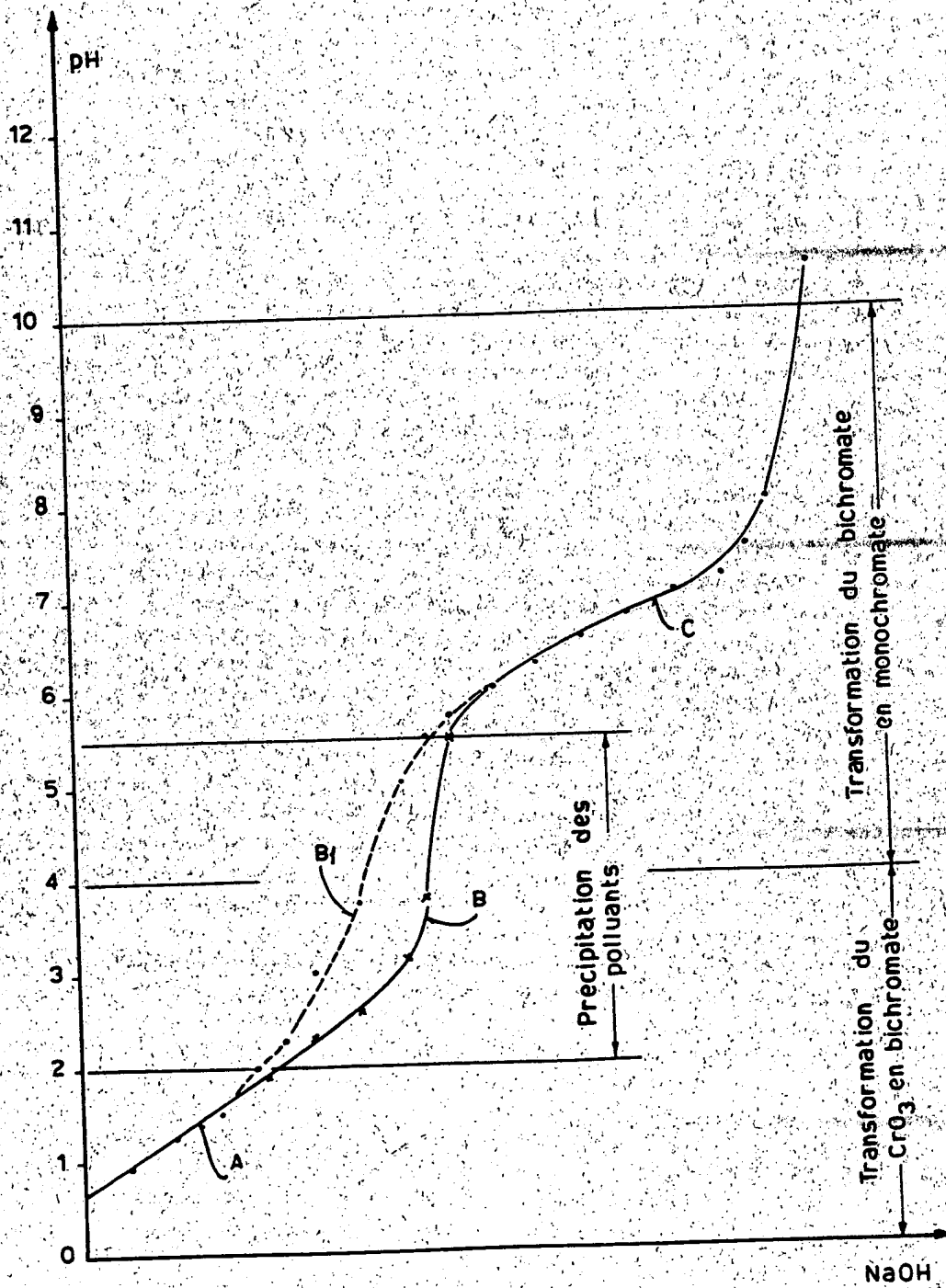
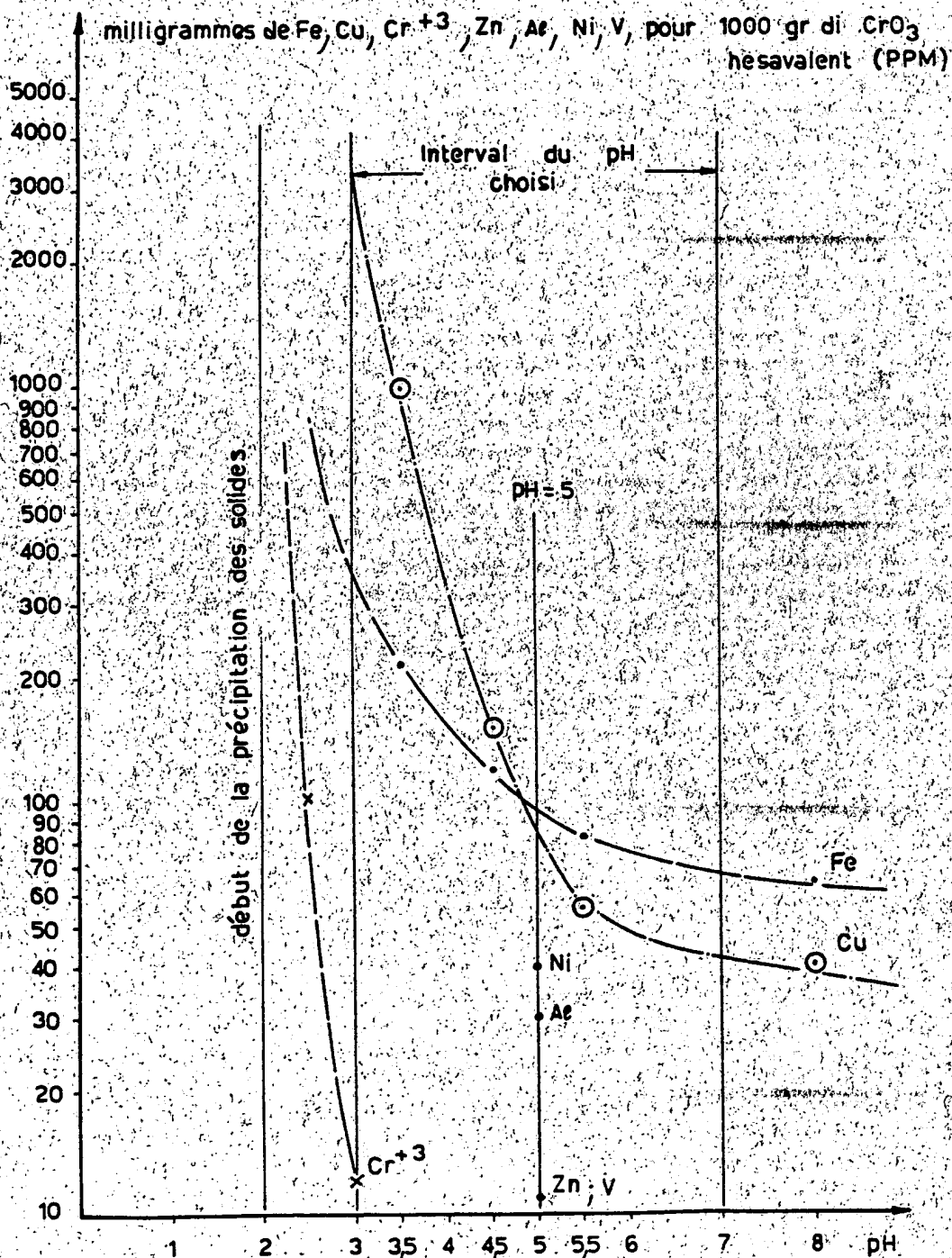


FIG. 2



THIS PAGE BLANK (USPTO)